

Е.Б. Каганович, С.О. Кравченко, І.М. Кріщенко, Е.Г. Манойлов

Одержання ансамбля Au (Ag) наночастинок методом імпульсного лазерного осадження

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Національної Академії наук України,
Україна, 03028, Київ-28, просп. Науки, 41, e-mail: dept_5@isp.kiev.ua*

Для одержання пористих плівок з ансамблем Au (Ag) наночастинок використовували метод імпульсного лазерного осадження із зворотного низькоенергетичного потоку кластерів ерозійного факелу на підкладку, що розташована в площині мішені. Промінь ІАГ:Nd³ лазера ($\lambda = 1,06$ мкм, $E_i = 0,2$ Дж, $t_i = 10$ нс, $f_i = 25$ Гц) сканував Au (Ag) мішень в вакуумній камері з тиском аргону 10 - 100 Па. Густина енергії змінювали в діапазоні 5 – 20 Дж/см², число імпульсів – від 4500 до 45000. Досліджували залежність структурних і оптичних властивостей плівок від умов формування, використовуючи АСМ, СЕМ, ПЕМ і УФ-видиму спектроскопію відповідно. На спектрах екстинції спостерігали резонансну смугу, пов'язану з локальними поверхневими плазмонами, що дозволило поверхнево підсилити комбінаційне розсіяння світла на родаміні БЖ.

Ключові слова: наночастинок золота (срібла), локальний поверхневий плазмонний резонанс, імпульсне лазерне осадження, SERS підкладки.

Стаття постуила до редакції 09.03.2013 ; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Поверхнево-підсилене раманівське розсіяння (SERS) для багатьох аналітів визначається електромагнітним ефектом, обумовленим локальним поверхневим плазмонним резонансом (ЛППР) в наноструктурах золота, срібла при збудженні лазерним випромінюванням. Як результат резонансу електричне поле поблизу Au (Ag) наноструктур підсилюється, а розсіяння світла аналітом, що знаходиться в цьому полі, пропорційне четвертій ступені поля. Підсилення комбінаційного розсіяння світла (КРС) найбільше, коли положення піка резонансу узгоджено з довжинами хвиль збуджуючого світла та розсіяння аналітом. Довжина хвилі ЛППР Au (Ag) наночастинок (НЧ) визначається їх розміром, формою, діелектричним середовищем, відстанню між ними і просторовою організацією. Тому фактор підсилення КРС світла в основному залежить від плазмонних властивостей підкладок.

За останні десять років велика кількість робіт була присвячена формуванню SERS підкладок з використанням різних підходів, що включають хімічні процеси, вакуумні технології, літографічне формування рисунків наноструктур, їх інженерію, одержання колоїдних наночастинок, тонких плівок золота, срібла з наночастинками і їх агрегатами, з ансамблями наночастинок та ін. Були досягнуті значні успіхи в підвищенні чутливості методу КРС

для діагностики біологічних, хімічних, екологічних, сенсорних та ін. аналітів [1-5].

Особливий інтерес викликає і формування для SERS підкладок пористих наноструктур, враховуючи, що пори у них являються так званими гарячими точками, тобто точками з високими значеннями електричного локального поля, що визначає великі значення коефіцієнта підсилення розсіяння. Для SERS підкладок відомі структури пористого золота (por-Au) різної морфології і розмірів пор, сформовані із сплаву золото-срібло з селективним витравленням срібла [6]. Нам невідомі SERS підкладки на основі вакуумних пористих плівок золота (срібла).

Мета даної роботи – дослідження умов одержання методом імпульсного лазерного осадження (ІЛО) ансамблів Au (Ag) НЧ з контрольованою структурою та локальними поверхневими плазмонними властивостями, що призначені для SERS підкладок. В наших попередніх роботах [7, 8] методом ІЛО в вакуумі були одержані плівки por-Au (Ag), на яких спостерігали поверхневий плазмонний резонанс.

I. Методика експерименту

В даній роботі, на відміну від традиційного метода імпульсного лазерного осадження із прямого високоенергетичного потоку кластерів ерозійного

факелу на підкладку, розташовану на відстані по нормалі до мішені, був використаний метод імпульсного лазерного осадження із зворотного низькоенергетичного потоку кластерів ерозійного факелу на скляну підкладку, розташовану в площині мішені (рис. 1, а). Промінь лазера ІАГ:Nd³ ($\lambda = 1,06$ мкм, $E_i = 0,2$ Дж, $t_i = 10$ нс, $f_i = 25$ Гц) сканував мішень із шматочка золота чи срібла в атмосфері аргону з тиском $P = 10 - 100$ Па. Густина енергії складала $j = 5 - 20$ Дж/см². Час опромінення мішені змінювали від 3 до 30 хвилин, що відповідало зміні кількості імпульсів $N = 4500 - 45000$.

Дослідження товщини і морфології поверхні плівок проводили методом скануючої атомно-силової мікроскопії (АСМ) на мікроскопі Nano-scope IIIa (Digital Instruments) в режимі періодичного контакту.

Використовували кремнієві зонди з номінальним радіусом вістря 5 нм. Дослідження мікроструктури плівок рог-Au (Ag) були проведені також за допомогою СЕМ JSM-6490 LV виробництва JEOL Ltd та ПЕМ JEM-1011 з прискорюючою напругою до 100 кВ та збільшенням $\times 400000$. Структурні параметри і товщини плівок визначали в залежності від положення точки плівки від осі ерозійного факелу та від технологічних параметрів осадження (P, N, j).

Спектри пропускання плівок вимірювали за допомогою спектрофотометра СФ-26 в діапазоні довжин хвиль 340 - 1000 нм безпосередньо після формування і після зберігання на повітрі. Сформовані та виміряні підкладки з ансамблем Au (Ag) НЧ занурювали в розчин родаміну 6Ж з концентрацією $10^{-3} - 10^{-9}$ М на 1 годину та

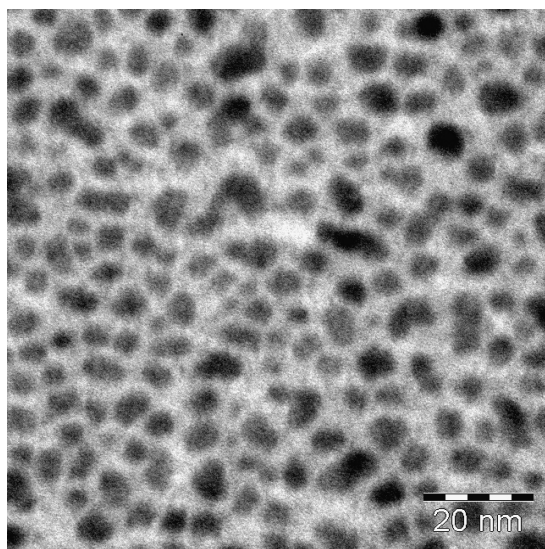
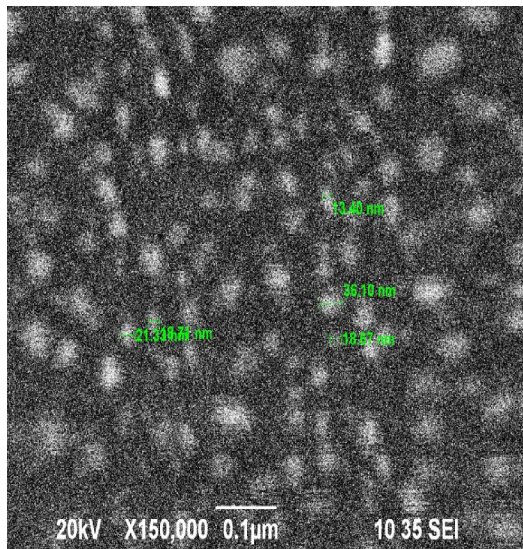
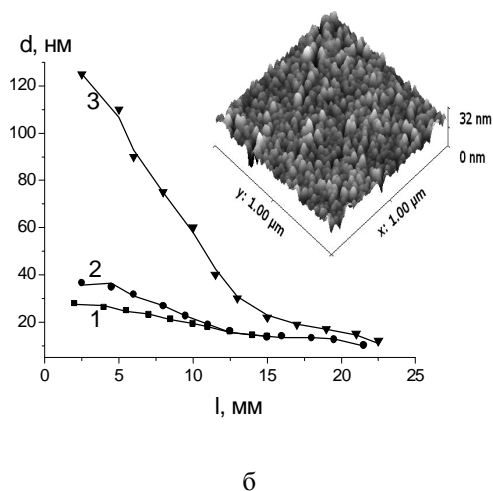
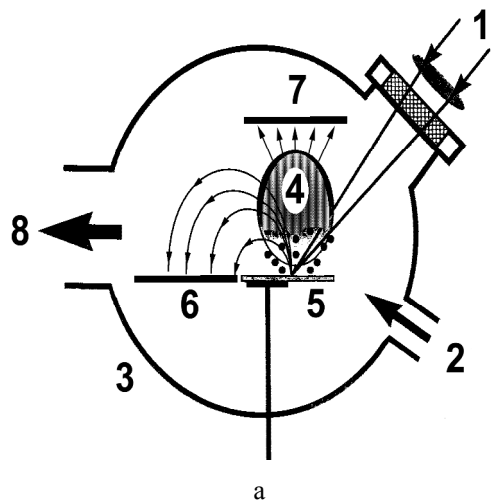


Рис. 1. а – Схема вакуумної установки ІЛО: 1 – промінь лазера, 2 – напуск газу, 3 – вакуумна камера, 4 – ерозійний факел, 5 – мішень, 6, 7 – підкладки, 8 – до вакуумного насосу; б – Залежності товщин плівок (d) рог-Au (кр. 1, 3) і рог-Ag (кр. 2) від відстані точки плівки від осі ерозійного факелу l . $J = 5$ Дж/см², $N = 30000$, P_{Ar} , Па: 13,5 (кр. 1, 2), 100 (кр.3). На вставці – АСМ зображення плівки рог-Au ($j = 5$ Дж/см², $N = 30000$, $P_{Ar} = 100$ Па, $l = 5$ мм); в – СЕМ зображення плівки рог-Ag ($j = 5$ Дж/см², $N = 30000$, $P_{Ar} = 13,5$ Па, $l = 5$ мм); г – ПЕМ зображення плівки рог-Au ($j = 5$ Дж/см², $N = 4500$, $P_{Ar} = 13,5$ Па, $l = 15$ мм), $V = 100$ кВ, $\times 400000$.

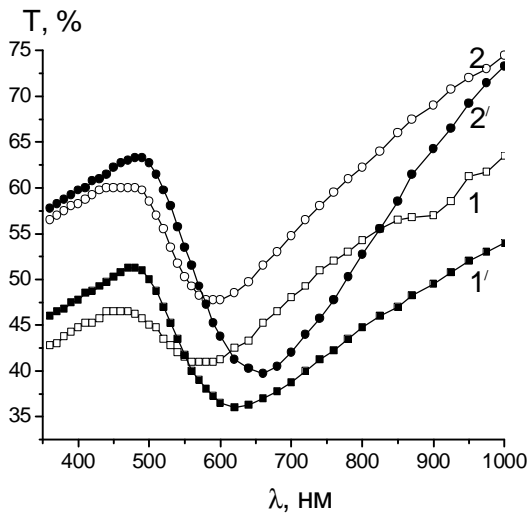
висушували на повітрі. На одержаних зразках вимірювали SERS спектри.

II. Результати та їх обговорення

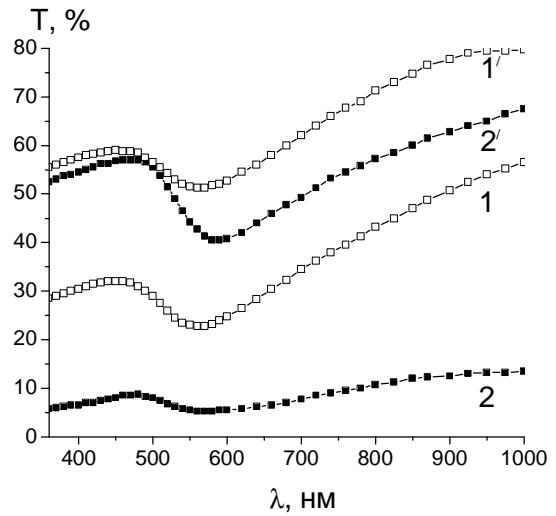
На рис. 1,б за даними АСМ вимірювань наведено приклади залежностей товщин плівок d від координати (l) точки підкладки. З рис. 1,б видно, що профіль товщини близький до форми клину: з віддаленням від осі факелу товщина плівок зменшується. Значення d при однакових умовах осадження для плівок por-Ag більше із-за їх композитного складу Ag – ядро/оксид срібла – оболонка. Із збільшенням тиску газу, густини енергії,

числа імпульсів опромінення мішені товщини плівок збільшуються. У вказаному діапазоні умов формування товщини плівок знаходяться в межах значень від десятка нанометрів до 100 – 200 нм.

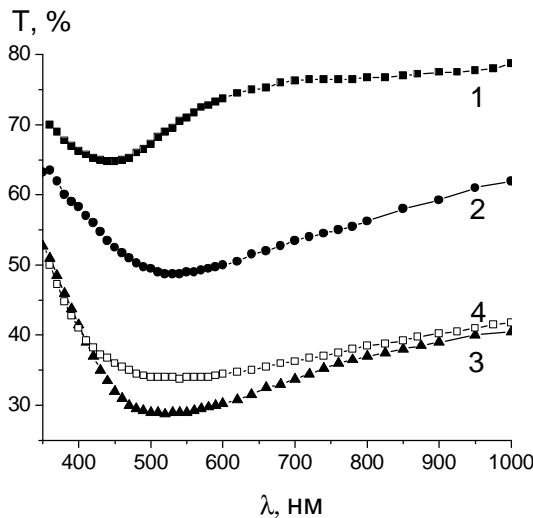
На вставці рис. 1,б наведено приклад АСМ зображення плівки por-Au . Аналіз профілів por-Au плівок визначив, що при $l \geq 12$ мм розміри Au НЧ і пор не перевищують декількох нанометрів, а при $l \leq 6$ мм вони в два рази крупніші. Для віддалених точок вертикальні розміри Au НЧ і пор на порядок менші, ніж для горизонтальних (1 – 9 нм в пор. з 10 – 20 нм), для точок поблизу осі факелу – всього в два рази (~ 10 нм). На рис. 1, в, г наведено СЕМ, ПЕМ зображення одержаних плівок. Видно світлі і темні плями різної форми, що свідчать про наявність Au



а



б



в

Рис. 2. Спектри пропускання плівок por-Au (а, б) і por-Ag (в), одержаних при: а – $j = 5$ Дж/см², $N = 30000$, $P_{\text{Ar}} = 13,5$ Па, l , мм: 5 (кр. 1, 1'), 15 (кр. 2, 2'); свіжоприготовлені – (кр. 1, 2), після витримки на повітрі 30 днів – (кр. 1', 2'); б – $j = 5$ Дж/см², $N = 30000$, $P_{\text{Ar}} = 13,5$ Па (кр. 1, 1'), 100 Па (кр. 2, 2') і l , мм: 5 (кр. 1, 2), 15 (кр. 1', 2'); в – $j = 5$ Дж/см², $P_{\text{Ar}} = 13,5$ Па, l , мм: 15 (кр. 1-3), 5 (кр. 4), N : 15000 (кр. 1, 4), 30000 (кр. 2), 45000 (кр. 3).

НЧ, їх конгломератів і пор співрозмірної концентрації. Для найтонших плівок характерні ізольовані сфероподібні наночастинки – острівцеві плівки. Із збільшенням товщини утворюються об'ємні пористі структури, які містять як окремі наночастинки, так і їх сукупності у вигляді ділянок лабіринтної структури.

На рис. 2, а наведено залежності спектрів пропускання por-Au плівок від положення точки підкладки і їх зміни в часі при зберіганні на повітрі. Видно, що для точки поблизу осі факелу $l = 5$ мм (рис. 2,а, кр. 1) пропускання менше і його мінімум зміщений в порівнянні з таким для точки $l = 15$ мм (рис. 2,а, кр. 2) в сторону менших довжин хвиль. Із збільшенням часу зберігання обидва спектри характеризуються більшим поглинанням і зміщені в сторону більших довжин хвиль (рис. 2,а, кр. 1', 2').

На рис. 2, б наведено спектри $T(\lambda)$ в залежності від тиску аргону в камері і від положення точки підкладки. Видно, що, по-перше, із збільшенням тиску аргону від 13,5 до 100 Па збільшується поглинання (пор. кр. 1, 1' з кр. 2, 2'), причому для ближньої точки підкладки від осі факелу більш різко (пор. кр. 1 і 2 з кр. 1' і 2'). По-друге, для дальньої точки поглинання менше, ніж для ближньої (пор. кр. 1' і 2' з кр. 1 і 2) при будь-якому тиску. По-третє, спектри широкі, положення мінімумів кривих пропускання лежать в діапазоні довжин хвиль 560 - 590 нм, і для дальньої точки із збільшенням тиску аргону спостерігається зміщення положення мінімуму смуги пропускання в червону область на 30 нм (пор. кр. 1' і 2').

Такий характер залежностей спектрів поглинання від двох технологічних параметрів P і l пояснюється слідуючим. Із збільшенням тиску аргону зменшується розмір факелу, що призводить до підсилення взаємодії між атомами золота, збільшуються розміри кластерів золота у факелі. Чим більші розміри кластерів золота у факелі, тим в більш довгохвильову область зміщується спектр поглинання. Осадження на підкладку, розташовану в площині мішені, відбувається із зворотного потоку кластерів ерозійного факелу, тому більш крупніші НЧ і більша їх кількість формується поблизу осі факелу, менші за розміром і кількістю – на віддалі. З рис. 2, а, б видно, що плазмонні властивості в спектрах краще проявляються для ближньої точки при $P = 13,5$ Па (рис. 2, б, кр. 1) і для дальньої точки при $P = 100$ Па. Широки спектри пропускання відображають велику дисперсність розмірів і форми НЧ, відмінність їх оточення.

З часом зберігання на повітрі плівок por-Au зменшувалась неоднорідність розподілу розмірів, форми Au НЧ, змінювалось їх оточення із-за адсорбції складових повітря на поверхні пор. Після 30 днів зберігання оптичні властивості стабілізувались. Відбувається релаксація механічних напруг, адсорбція органічних молекул повітря на внутрішній і зовнішній поверхні плівки. Умови формування плівок por-Au (Ag) методом ІЛО із зворотного потоку часток на холодну підкладку при

кімнатній температурі являються різко нерівноважними, характеризуються значним переохолодженням і перенасиченням. Недосконала структура плівок з часом і як наслідок взаємодії з навколишнім середовищем переходить до більш рівноважного, термодинамічно більш стійкого стану. Термодинамічно більш стійкому стану відповідають і більш стабільні оптичні властивості.

На спектрах $T(\lambda)$ для плівок por-Ag (рис. 2, в) видно смуги плазмонного поглинання. По-перше, із збільшенням кількості імпульсів від від 15000 до 45000 для дальньої точки ($l = 15$ мм) (кр. 1 - 3) збільшується поглинання, смуги розширюються і положення мінімуму зміщується в червону область. По-друге, з наближенням точки підкладки до осі факелу від 15 до 5 мм при однаковій кількості імпульсів ($N = 15000$) (кр. 1, 4) поглинання збільшується, смуга розширюється і положення мінімуму зміщується в червону область. Порівняння кривих 3, 4 рис. 2, в свідчить про те, що плазмонні властивості двох плівок близькі для сукупності параметрів: $l = 5$ мм, $N = 15000$ і $l = 15$ мм, $N = 45000$.

Наведемо попередні дані про можливість використання одержаних ансамблів Au (Ag) НЧ в якості SERS підкладок. На рис. 3 видно характерні піки SERS спектрів родаміна 6Ж. Було показано, що інтенсивність сигналу на SERS підкладці на один два порядки перевищує такий, що виміряно на шорсткій плівці золота, термічно осадженій у вакуумі. З рис.3 видно залежність інтенсивності сигналу від положення точки підкладки. Наведений приклад SERS спектрів демонструє SERS активність сформованих ансамблів Au (Ag) НЧ. Одержані пористі плівки забезпечують високу внутрішню поверхню та ступінь шорсткості, можливість реалізації "гарячих точок", які в основному і забезпечують підсилення розсіяння світла.

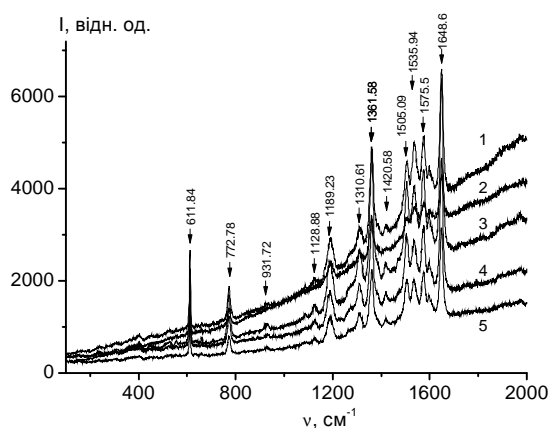


Рис. 3. SERS спектри родаміна 6Ж з концентрацією 10^{-7} М на плівках por-Au , одержаних при $j = 5$ Дж/см², $N = 30000$, $P_{\text{Ar}} = 100$ Па, l , мм: 2 (кр. 1), 6 (кр. 2), 12 (кр. 3), 17 (кр. 4), 22 (кр. 5).

Висновки

Методом ІЛО із зворотного потоку частинок ерозійного факелу були одержані пористі плівки з ансамблями Au (Ag) наночастинок. Визначена залежність структурних та оптичних властивостей плівок від технологічних параметрів: тиску аргону в камері, числа імпульсів абляції, густини енергії та положення точки підкладки від осі факела, що розташована в площині мішені. Одержано роґ-Au (Ag) плівки з локальним поверхневим плазмонним резонансом. Приведено приклад SERS спектра для родаміна 6Ж, що свідчить про SERS активність одержаних ансамблів Au (Ag) НЧ.

Автори висловлюють щире подяку О.С. Литвин, П.М. Литвину за АСМ вимірювання і професору

В.В. Стрельчуку за вимірювання SERS спектрів плівок роґ-Au з родаміном 6 Ж.

Робота виконана при підтримці проекту № 2.2.3.21 "Розробка лазерних методів формування плазмонних структур" Національної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології і наноматеріали» на 2010-2014 роки.

Каганович Е.Б. - доктор фізико-математичних наук, професор, провідний науковий співробітник;
Кравченко С.О. - кандидат хім. наук, науковий співробітник
Крищенко І.М. - молодший науковий співробітник
Манойлов Е.Г. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник.

- [1] M. Fleischmann, P.J. Hendra and A. J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 26, 163 (1974).
- [2] D.L. Jeanmaire, R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. 84, 1 (1977).
- [3] M.G. Albrecht, J.A. Creighton, J. Am. Chem. Soc. 99, 5215 (1977).
- [4] A. Campion, P. Kambhampati, Chem. Soc. Rev. 27, 241 (1998).
- [5] E. Le Ru, P. Etchegoin, Elsevier 663 (2009).
- [6] L.H. Qian, X.Q. Yan, T. Fujita et al., Appl. Phys. Lett. 90, 153120 (2007).
- [7] Э.Б. Каганович, С.А. Кравченко, Л.С. Максименко и др., Оптика и спектроскопия 110(9), 552 (2011).
- [8] Э.Б. Каганович, И.М. Крищенко, Э.Г. Манойлов, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии, 10(4), 859 (2012).

E.B. Kaganovich, S.O. Kravchenko, I.M. Krishchenko, E.G. Manoilo

Au (Ag) Nanoparticle Arrays Produced by Pulsed Laser Deposition

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, prospect Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine, e-mail: dept_5@isp.kiev.ua

Pulsed laser deposition from backward low-energy cluster flow of an erosion touch on the substrates located on the target plane was used to obtain porous films with Au (Ag) nanoparticle arrays. YAG:Nd³⁺ laser beam ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$, $E_p = 0,2 \text{ j}$, $t_p = 10 \text{ ns}$, $f_p = 25 \text{ Hz}$) scanned Au (Ag) target in vacuum chamber with argon pressure 10 to 100 Pa. The energy density was varied from 5 to 20 j/cm^2 , the laser pulse number – from 4500 to 45000. It was studied the dependences of structural and optical properties of films on the formation condition using AFM, SEM, TEM and UV-visible spectroscopy accordingly. In extinction spectra one can observe resonance band related with local surface plasmons which allows for surface enhanced Raman scattering of rodamine 6G.

Keywords: Au (Ag) nanoparticles, local surface plasmon resonance, pulsed laser deposition, SERS substrates.